

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-179978
(P2002-179978A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------------------|
| C 0 9 D 17/00 | | C 0 9 D 17/00 | 4 J 0 2 7 |
| C 0 8 F 290/02 | | C 0 8 F 290/02 | 4 J 0 3 7 |
| C 0 9 D 7/12 | | C 0 9 D 7/12 | 4 J 0 3 8 |
| 201/00 | | 201/00 | |

審査請求 有 請求項の数17 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-294781 (P2001-294781)
(22) 出願日 平成13年9月26日 (2001.9.26)
(31) 優先権主張番号 09/670359
(32) 優先日 平成12年9月27日 (2000.9.27)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007
(72) 発明者 カリン ビー、ピスチャー
アメリカ合衆国 08043 ニュージャージ
ー州 ボーリーズ ハミルトン ドライブ
2903
(74) 代理人 100077481
弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性グラフトコポリマー顔料分散剤

(57) 【要約】

【課題】 水性系中で分散剤として有用で、特に、自動車およびトラック用の室外用水系コーティングを処方する際に有用である、水性塗料用の改良型グラフトコポリマー分散剤を提供すること。

【解決手段】 約5,000~100,000の重量平均分子量を有し、かつ疎水性ポリマー主鎖および主鎖に結合している離散的アニオンおよび非イオン親水性側鎖を含むアクリル酸グラフトコポリマーをベースとする顔料用のポリマー分散剤の提供。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラフトコポリマーを含有する顔料分散剤として使用するのに適した組成物であって、前記グラフトコポリマーは、約5,000～100,000の重量平均分子量を有し、ならびにポリマー主鎖と、この主鎖に結合している離散的アニオンおよび非イオン親水性側鎖とを含有し、

(1) 前記ポリマー主鎖は側鎖と比較して疎水性であり、ならびに重合したエチレン性不飽和疎水性モノマー、および顔料結合力を高める官能基を有する重合したエチレン性不飽和モノマーを主鎖の全重量に対して30重量%まで含み、

(2) 前記アニオン側鎖は、親水性マクロモノマーであり、該親水性マクロモノマーは、重合したエチレン性不飽和モノマーから形成され、および重合したエチレン性不飽和酸含有モノマーをアニオン側鎖の全重量に対して2～100重量%含み、

(3) 前記非イオン側鎖は、親水性ポリ(アルキレングリコール)を含むエチレン性不飽和マクロモノマーであることを特徴とする組成物。

【請求項2】 グラフトコポリマーの酸基が無機塩基またはアミンで中和されていることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 グラフトコポリマーが重合したメタクリル酸および/またはアクリル酸モノマーから形成されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 官能基が、酸基およびアミノ基からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 アニオン側鎖がさらに水酸基を含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 非イオン側鎖がさらに水酸基を含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 アクリル酸グラフトコポリマーを含有する顔料分散剤として使用するのに適した組成物であって、前記グラフトコポリマーは、約10,000～40,000の重量平均分子量を有し、ならびに疎水性ポリマー主鎖と、この主鎖に結合している離散的アニオンおよび非イオン親水性側鎖とを含有し、

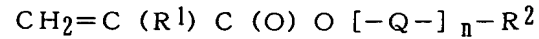
(1) 前記ポリマー主鎖は側鎖と比較して疎水性であり、ならびに重合した疎水性(メタ)アクリル酸モノマーから形成され、および顔料結合力を高める官能基を有する重合したモノマーを主鎖の全重量に対して30重量%まで含み、

(2) 前記アニオン側鎖は親水性(メタ)アクリル酸マクロモノマーであり、該親水性(メタ)アクリル酸マクロモノマーは、重合した(メタ)アクリル酸モノマーから形成され、ならびに重合した酸含有モノマーをアニオン側鎖の全重量に対して約2～100重量%まで含み、および約2,000～5,000の重量平均分子量を有

2

し、

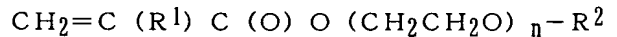
(3) 前記非イオン側鎖は、親水性ポリ(エチレンおよび/またはプロピレングリコール)を含む(メタ)アクリル酸マクロモノマーであり、該(メタ)アクリル酸マクロモノマーは、式



【式中、 R^1 はHまたは CH_3 であり、 R^2 はHまたは1から4個の炭素原子を有するアルキル基であり、Qは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ であるか、またはその組合せであり、かつnは約10～100である】で表され、および約550～4,000の重量平均分子量を有し、グラフトコポリマーの酸基は無機塩基またはアミンで中和されていることを特徴とする組成物。

【請求項8】 グラフトコポリマーは、重合したメタクリル酸および/またはアクリル酸モノマーからなることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 非イオン側鎖が、式



【式中、 R^1 はHまたは CH_3 であり、 R^2 はHまたは CH_3 であり、かつnは約10～100である】で表され、および約550～4,000の重量平均分子量を有する親水性ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリル酸マクロモノマーであることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項10】 主鎖中の官能基が、酸基およびアミノ基からなる群から選択されることを特徴とする、請求項7に記載の組成物。

【請求項11】 アニオン側鎖がさらに水酸基を含むことを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項12】 グラフトコポリマーが、ポリマー主鎖を約50～90重量%およびそれに対応して、マクロモノマー側鎖を約10～50重量%を含有することを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項13】 アニオン側鎖と非イオン側鎖との重量比が約10:90から90:10であることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項14】 請求項2に記載の組成物により分散された、有機溶剤中の顔料を含有することを特徴とする顔料分散液。

【請求項15】 請求項7に記載の組成物により分散された、水性液体担体中の顔料を含有することを特徴とする顔料分散液。

【請求項16】 フィルム形成ポリマー、架橋剤、水性液体担体、および請求項2に記載の組成物により分散された顔料を含有することを特徴とする水系コーティング組成物。

【請求項17】 フィルム形成ポリマー、架橋剤、水性液体担体、および請求項7に記載の組成物により分散された顔料を含有することを特徴とする水系コーティング

(3)

3

組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は混合されたアニオンおよび非イオン側鎖を有する新規のグラフトコポリマーに関する。さらに本発明は、水性分散液および水系コーティング組成物中の顔料分散剤としてのその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】水性媒体中に顔料粒子を分散させるのに有効な水分散性ポリマーは当業界でよく知られており、かつ水系コーティング組成物の処方で有用な水性顔料分散液を形成するために使用されている。今日では、このような顔料分散液は、例えば自動車およびトラックのための室外用水系ペイントで幅広く使用されている。

【0003】水性顔料分散液は通常、非イオンまたはイオン技術によって分散状態に安定化および維持される。非イオン技術を使用する場合、水媒体中に広がる非イオン親水性部分を有し、凝集に対して顔料粒子のエントロピックまたは立体的な安定を付与する分散剤ポリマーによって顔料粒子は安定化される。これらの非イオンポリマーは良好な分散作用をもたらすが、非イオン技術での主な欠点は、最終コーティングフィルムが感水性で、したがって柔らかくなり、そして上に重ねられる水系クリアコートとの結合が乏しくなりがちである。

【0004】イオン技術では、例えばChuraに対して1993年7月27日に発行された米国特許第5,231,131号で教示されているような中和されたアクリル酸およびメタクリル酸などのイオン含有モノマーのポリマーを使用して、顔料粒子は安定化される。これらのポリマーは、イオン斥力が粒子の凝集を防ぐ帯電二重層メカニズムにより主に安定化される。中和成分はコーティングフィルムを硬化する際に蒸発するので、ポリマーはもはや水溶性ではなく、したがって最終コーティングフィルムは感水性ではない。しかしながら、イオン技術での主な欠点は、水系コーティングが典型的には、物理的特性を調節するために水と共に有機共溶剤を含むことである。コーティングの硬化の際に、このような溶剤の濃度は水が蒸発するにつれて上昇し、このことは、室外用自動車仕上げにより要求される高度な美しさおよび品質を得るために必要な顔料分散液の安定性を危うくする。

【0005】このように、特性と存在するポリマー分散剤とのバランスをとることは非常に困難であった。最適な感水性および分散液安定性は達成することが困難であった。

【0006】水系コーティング組成物に関する他の問題は次のとおりである。組成物を形成するために往々にして使用される顔料分散液は組成物のフィルム形成バインダー成分と完全には相溶性ではない；ポリマー分散剤は

4

顔料および顔料凝集塊または凝集物を均一に分散させない；あるいは分散剤は硬化反応に加わらず、かつ後に浸出するか、または生じた仕上げを劣化させる不所望な成分としてフィルム中に残る。

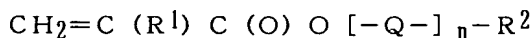
【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、安定で、かつ凝集または凝塊しない水性顔料分散液を形成し、最適な分散性および感水性をもたらす、水系コーティング組成物に慣用的に使用される様々なポリマーフィルム形成バインダーと相溶性であり、およびフィルムと共に硬化してポリマー分散剤の存在によりもたらされる不利な特性の故に気候により劣化しない自動車品質の仕上げを形成する、ポリマー分散剤が必要であった。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、アクリル酸グラフトコポリマーをベースとするポリマー顔料分散剤として使用するのに適した組成物を提供し、該アクリル酸グラフトコポリマーは、約5,000～100,000の重量平均分子量を有し、そして疎水性ポリマー主鎖と、その主鎖に結合している離散的アニオンおよび非イオン親水性側鎖とを有し、

(1) ポリマー主鎖は側鎖と比較して疎水性であり、ならびに重合した疎水性（メタ）アクリル酸モノマーから形成され、および顔料結合力を高める官能基を有する重合したモノマーを主鎖の全重量に対して30重量%まで含み、(2) アニオン側鎖は、アニオン親水性（メタ）アクリル酸マクロモノマーであり、該アニオン親水性（メタ）アクリル酸マクロモノマーは、一方の末端で主鎖に結合していて、かつ重合した（メタ）アクリル酸モノマーから形成されていて、かつ重合された酸含有モノマーをアニオン側鎖の全重量に対して約2～100重量%まで含有し、かつ約1,000～10,000、好ましくは2,000～5,000の重量平均分子量を有し、(3) 非イオン側鎖は、非イオン親水性ポリ（アルキレングリコール）（メタ）アクリル酸マクロモノマーであり、該マクロモノマーは、一方の末端で主鎖に結合し、かつ式



【式中、 R^1 はHまたは CH_3 であり、 R^2 はHまたは1から4個の炭素原子を有するアルキル基であり、Qは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ であるか、またはその組合せであり、かつnは約10～100である】で表され、約500～4,000、好ましくは約1,000～2,000の重量平均分子量を有し、グラフトコポリマーの酸基は無機塩またはアミンで中和されている。

【0009】本発明はさらに、分散された顔料、水性担体媒体および本発明のグラフトコポリマー分散剤を含む安定かつ非凝集水性顔料分散液も提供する。これらの分散液は特に、高性能の水系コーティング組成物、特に自

50

(4)

5

動車およびトラック用のクリアコート／着色コート仕上げのための水系着色コートまたはベースコート組成物を処方する際に使用可能である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の新規のグラフトコポリマーは顔料表面と結合する疎水性主鎖、ならびに水性担体媒体中に可溶性でかつ顔料の分散を維持する親水性アニオン側鎖と親水性非イオン側鎖との独特な組合せを有する。混合側鎖または「アーム」の使用はより幅広い可溶性および高性能水系コーティングでの顔料分散剤としての実用性をもたらす。

【0011】本発明のグラフトコポリマーはまた、水系コーティング組成物で慣用的に使用される様々なポリマーフィルム形成バインダーと相溶性であり、特に水系コーティングで幅広く使用されているアクリル酸ポリマーと相溶性である。加えて、このようなグラフトコポリマーから形成される水性顔料分散液は、それから形成されるコーティングを硬化させる際にも安定であり、通常は非凝集または凝塊である。被覆を硬化させる際にも本発明のグラフトコポリマーはコーティング組成物の他のフ

ィルム形成成分と反応して、フィルムの一部となり、かつフィルムの未反応成分であれば生じうるであろう天候によるフィルムの劣化をもたらさない。

【0012】ここに記載の分子量の全てをポリスチレン標準を使用してGPC（ゲル透過クロマトグラフィー）により決定する。（メタ）アクリル酸という用語はアクリル酸化合物とメタクリル酸化合物の両方を意味する。

（メタ）アクリレートという用語はメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの両方を意味する。

【0013】本発明のグラフトコポリマーはポリマー主鎖を約50～90重量%およびそれに対応して側鎖を約10～50重量%含む。グラフトコポリマーは約5,000～100,000、好ましくは約10,000～40,000、さらに好ましくは約10,000～20,000の重量平均分子量を有する。グラフトコポリマー中に含まれるアニオン側鎖と非イオン側鎖との重量比は約10:90から90:10の範囲、好ましくは30:70から70:30、典型的には50:50である。

【0014】グラフトコポリマーの主鎖部分は側鎖と比較して疎水性であり、主に、重合したエチレン性不飽和疎水性モノマーおよび好ましくは後に列挙された疎水性（メタ）アクリル酸モノマーから形成され、好ましくは、顔料結合力を高める顔料アンカー基として公知の官能基を有する重合したモノマーを主鎖の重量に対して30重量%まで、好ましくは10～20重量%含有する。

【0015】主鎖を形成するために使用することができる好ましい疎水性モノマーはアルキルアクリレート、脂環式アクリレートおよび芳香族アクリレートを含む。典型的なアルキルアクリレートは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロ

6

ピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、ラウリルアクリレートなどで、アルキル基中に炭素1～18個を有する。シクロヘキシルアクリレート、トリメチルシクロヘキシルアクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシルアクリレートなどの脂環式アクリレートを使用することができる。ベンジルアクリレートおよびフェニルアクリレートなどの芳香族アクリレートも使用することができる。後に列挙したようなアルキルメタクリレート、脂環式メタクリレートおよび芳香族メタクリレートなどの他の重合可能なモノマー（主鎖の重量に対して30重量%まで、好ましくは10～20重量%）を主鎖を形成するために使用することもできる。全て（メタ）アクリル酸モノマーから製造されたグラフトコポリマーが通常はこの場合好ましいが、前述の（メタ）アクリル酸モノマーの他に、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルアセテート、ビニルブチレートなどの他のエチレン性不飽和モノマーを使用することもできる。

【0016】疎水性主鎖中に形成される官能基または顔料アンカー基は、分散させる顔料の種類に応じて変動させることができる。例えば、その表面上に酸基を有する顔料との結合のために、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、*t*-ブチルアミノエチルアクリレートなどのアミノ基を有するモノマーを疎水性主鎖に導入することができる。塩基性顔料表面と結合するために、アクリル酸、メタクリル酸または2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸などの酸基を有するモノマーを疎水性部分に導入することができる。他の同様の官能性アンカー基を、顔料表面にコポリマーを結合するために使用することもできる。

【0017】前述の疎水性主鎖は顔料表面に対して親和性を有し、かつ顔料表面にグラフトコポリマーを固定するように設計されているが、グラフトコポリマーの側鎖は可溶性であるように設計されていて、選択された水性担体媒体中に広がり、そして顔料の分散を維持する。本発明の側鎖は、主鎖に重合される離散的アニオンおよび非イオン親水性マクロモノマーの混合物から形成される。側鎖中にイオンおよび非イオン官能性の両方を有することにより、分散性および感水性の最適なバランスを付与する。

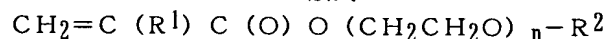
【0018】本発明の実施で使用される非イオン側鎖は、同じまたは異なっていてよい各アルキレン基中に1～4個の炭素原子を有し、かつ重量平均分子量約250～10,000、好ましくは500～4,000、およびさらに好ましくは550～2,000を有する、親水性ポリ（アルキレングリコール）を含むエチレン性不飽和マクロモノマーから形成される。本発明で使用される非イオンマクロモノマーは、グラフトコポリマーの主鎖

(5)

7

に重合される唯一の末端二重結合を含有する。本発明の実施で使用される好ましい非イオンマクロモノマーは、前述の式によって示される、ポリ（エチレンおよび／またはプロピレングリコール）を含む（メタ）アクリル酸マクロモノマーである。これらのマクロモノマーは典型的には、エチレン性不飽和酸モノマー、特に（メタ）アクリル酸の存在下に 1 種または複数種の非イオンアルキレンオキシドモノマーを重合させることにより形成される。非イオン性マクロモノマーは、重合可能な二重結合とは逆の末端に水酸基を含み、それによりコーティング組成物中に存在するフィルム形成成分と反応しうる、ポリマー主鎖とは別の更なる反応部位が生じて、このことが、分散剤を最終フィルムネットワークの不変部とする。もしくは、これらは二重結合とは逆の末端にアルキルエーテル基を有し、このことにより、水中へのその可溶性が改善される。

【0019】本発明の実施で使用される特に好ましい非イオンマクロモノマーは一般式：



〔式中、 R^1 はHまたは CH_3 であり、 R^2 はHまたは C_2H_5 であり、かつnは約10～100である〕で示され、かつ約550～4,000、好ましくは約1,000～2,000の重量平均分子量を有するポリ（エチレングリコール）モノ（メタ）アクリレートである。典型的な例は、メトキシポリ（エチレングリコール）モノメタクリレート（重量平均分子量550～2,000）およびポリ（エチレングリコール）モノメタクリレート（重量平均分子量550～2,000）を含む。このよ

うなポリマーはISC（International Specialty Chemicals）および他の供給源から商業的に入手することができる。もしくは、これらの非イオンマクロモノマーは、当業者によく知られている慣用の技術を使用して製造することができる。

【0020】本発明の実施で使用されるアニオン側鎖は、重量平均分子量約1,000～10,000、および好ましくは約2,000～5,000を有する親水性酸官能性マクロモノマーから形成される。前述のマクロモノマーと同様にこれらのマクロモノマーも、グラフトコポリマーの主鎖に重合される唯一の末端二重結合を含有する。アニオンマクロモノマーは重合したエチレン性不飽和モノマー、好ましくは重合した（メタ）アクリル酸モノマーから形成される。通常これは、アニオンマクロモノマーの重量に対して約2から100重量%、さらに好ましくは約10～30重量%の重合した親水性酸含有モノマーを含む。特に単独成分である場合にメタクリル酸は好ましい酸モノマーである。使用することができる他の酸含有モノマーは、アクリル酸、2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸である。前述の酸モノマーに加えて、通常使用される他のエチレン性不飽和疎水性モノマー、好まし

8

くは（メタ）アクリル酸モノマーが親水性アニオン部分に共重合されていてよいが、または好ましくは共重合されているが、但し、これらを、選択された水性担体媒体中でのこの部分の可溶性特性を劇的に変化させないような濃度で使用する。好ましいモノマーは後に列挙するようなアルキルメタクリレート、脂環式メタクリレートおよび芳香族メタクリレートを含む。

【0021】使用することができる典型的なアルキルメタクリレートはアルキル基中に1～18個の炭素原子を有し、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレートなどである。シクロヘキシルメタクリレート、トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、t-ブチルシクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどの脂環式メタクリレートも使用することができる。ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレートなどの芳香族メタクリレートも使用することができる。使用することができる他の重合可能なモノマーは、通常使用されるエチレン性不飽和モノマーと共に、前に列挙したようなアルキルアクリレート、脂環式アクリレートおよび芳香族アクリレートである。

【0022】アニオン側鎖は、コーティング組成物中に存在するフィルム形成成分と反応する官能基を有する親水性（メタ）アクリル酸モノマーを、アニオン側鎖の全重量に対して30重量%まで含んでもよいが、好ましくは含み、これにより、分散剤が最終ネットワーク構造の不変部分になる。適切なモノマーは、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートおよびヒドロキシプロピルメタクリレートなどの、アルキル基中に1から4個の炭素原子を有する親水性ヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレートモノマーを含む。所望の場合には、これらの官能基を主鎖中におくこともできる。

【0023】本発明の実施では、非イオンおよびアニオン側鎖は、その長さは変わってもよいが、通常、顔料粒子の最適な安定のためにほぼ同じ長さであるべきである。

【0024】本発明のグラフトコポリマーは好ましくは、アニオンおよび非イオンマクロモノマー両方の存在下に主鎖モノマーを共重合させることにより製造する。グラフトコポリマーの側鎖となるマクロモノマーを、通常は先に製造する。次いでこれらを主鎖組成のために選択されたモノマーと反応させて、グラフトコポリマーを形成する。グラフトコポリマーを最後に、アミンまたは塩基で中和して、選択された水性担体媒体中へのポリマ

9

一の分散を促進する。

【0025】本発明では、 Co^{+2} 基、 Co^{+3} 基またはその両方を含む触媒的コバルト連鎖移動剤の存在下にラジカル重合によりアニオンマクロモノマーを好ましくは最初に製造して、生じるマクロモノマーが主鎖モノマーと重合する末端二重結合1つのみを有することを保証する。慣用の重合開始剤を用いて有機溶剤または溶剤ブレンド中で重合を実施する。典型的には、プロセスの第1の工程で、アニオンマクロモノマー組成のために選択されたモノマーを、水混和性であるかまたは水分散性の有機溶剤およびコバルト連鎖移動剤とブレンドし、かつ反応混合物の還流温度まで加熱する。次の工程で、付加的なモノマーおよびコバルト触媒および慣用のアゾまたはペルオキシドタイプの重合開始剤を添加し、そして所望の分子量のアニオンマクロモノマーが形成されるまで約4~8時間にわたって、還流温度で重合を継続する。

【0026】好ましいコバルト連鎖移動剤はJanowiczらへの米国特許第4,680,352号およびJanowiczへの米国特許第4,722,984号に記載されている。最も好ましいのは、ペンタシアノコバルテート(II)、ジアクアビス(ボロンジフルオロジメチルグリオキシマト)コバルテート(II)およびジアクアビス(ボロンジフルオロフェニルグリオキシマト)コバルテート(II)である。典型的にはこれらの連鎖移動剤を、使用されたモノマーおよび所望の分子量に対して約5~1000ppmの濃度で使用する。

【0027】前述のようにアニオンマクロモノマーが形成された後に任意選択で、溶剤を留去し、かつ主鎖モノマーを非イオンマクロモノマー(商業的に入手)、付加的な溶剤および慣用のラジカル重合により塩基性グラフトコポリマー構造を調製するための重合開始剤と共に、アニオンマクロモノマーに添加する。所望の分子量のグラフトコポリマーが形成される、通常約4~8時間、反応混合物の還流温度で重合を続ける。

【0028】アニオンマクロモノマーまたはグラフトコポリマーを形成するために使用することができる典型的な溶剤は、メタノール、エタノール、n-プロパノールおよびイソプロパノールなどのアルコール；アセトン、ブタノン、ペンタノン、ヘキサノンおよびメチルエチルケトンなどのケトン；エチルアセテート、ブチルアセテートおよびアミルアセテートなどの酢酸、プロピオン酸および酪酸のアルキルエステル；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、およびセロソルブおよびカルビトールなどのエチレングリコールおよびポリエチレングリコールモノアルキルおよびジアルキルエーテルなどのエーテル；ならびにエチレングリコールおよびプロピレングリコールなどのグリコールならびにこれらの混合物である。

【0029】通常使用されるアゾまたはペルオキシ重合開始剤のいずれも、アニオンマクロモノマーまたはグラ

(6)

10

フトコポリマーの製造に使用することができるが、但し、これらは溶剤およびモノマー混合物の溶液中で可溶性を有し、かつ重合温度で適切な半減期を有することを条件とする。ここで使用される「適切な半減期」は約10分から4時間の半減期である。最も好ましいのは、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(メチルブチロニトリル)および1,1'-アゾビス(シアノシクロヘキサン)などのアゾ型開始剤である。ペルオキシベースの開始剤の例はベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシビバレート、t-ブチルペルオクトエートであり、アニオンマクロモノマーのために選択された反応条件下にコバルト連鎖移動剤と不利に反応しない限り、これらも使用することができる。

【0030】グラフトコポリマーが形成された後に、アミン、あるいはアンモニウムもしくは水酸化ナトリウムなどの無機塩基で中和し、次いで、水を添加して中和されたポリマー溶液を形成する。使用することができる典型的なアミンは、アミノメチルプロパノール、アミノエチルプロパノール、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミンなどを含む。好ましいアミンの1種はアミノメチルプロパノールであり、および好ましい無機塩基は水酸化アンモニウムである。場合により、アニオンマクロモノマーを中和し、その後、主鎖を形成して、主鎖部分に存在する官能基との生じうる反応を回避するのが望ましい。

【0031】特に、本発明の有用なグラフトコポリマーには以下のものがある。

【0032】重合されたn-ブチルアクリレート、メチルアクリレートおよび塩基性顔料表面との相互作用のためのアクリル酸約10重量%までからなる主鎖、重量平均分子量約2,000~5,000を有し、かつ重合されたメチルメタクリレートがマクロモノマーの重量に対して約50~70重量%、および重合されたメタクリル酸をマクロモノマーの重量に対して20~30重量%、およびヒドロキシエチルメタクリレートを10~20重量含むアニオンマクロモノマーのアニオン側鎖、ならびに重量平均分子量約1,000~2,000を有するポリ(エチレングリコール)モノメタクリレートの非イオン側鎖を有するグラフトコポリマー。

【0033】重合されたメチルアクリレートおよびブチルアクリレート、芳香族顔料との相互作用のためのベンジルメタクリレート、および顔料表面上の酸基との相互作用のためのジメチルアミノエチルメタクリレートが主鎖の重量に対して約30重量%までからなる主鎖、ならびに前述のアニオンおよび非イオンマクロモノマーの側鎖を有するグラフトコポリマー。

【0034】本発明の分散剤はペイントおよび他のコーティングのための水性顔料分散液および練り顔料を製造

(7)

11

する際に有用である。顔料分散液または練り顔料を形成するために、慣用の水性担体媒体中のグラフトコポリマーの中和溶液に顔料を添加し、次いで、高速混合、ボールミル、砂グラインディング、磨砕機グラインディング、水平または垂直媒体ミルグラインディングあるいは二本または三本ロールミルなどの従来の技術を使用して分散させる。生じる顔料分散液は顔料と分散剤バインダーとの重量比約0.1/100から2000/100を有する。

【0035】ペイント中で使用される慣用の顔料のいずれも、顔料分散液を形成するために使用することができる。好適な顔料の例は、二酸化チタン、様々な色の酸化鉄および酸化亜鉛等の金属酸化物；カーボンブラック；タルク、白土、バライト、カーボネートおよびシリケートなどの填料顔料；キナクリドン、フタロシアニン、ペリレン、アゾ顔料、ならびにカルバゾールパイオレット、イソインドロン、チオインジゴレッドおよびベンゾイミダゾリノンなどのインダントロンカルバゾールなどの多様な有機顔料；およびアルミニウムフレーク、真珠箔フレークなどの金属フレーク等である。

【0036】抗酸化剤、流れ調整剤、UV安定剤、消光剤および吸収剤、ならびにヒュームドシリカおよびマイクロゲル等のレオロジー調整剤などの他の光学的成分を顔料分散液に添加することが望ましいこともある。アクリル樹脂、アクリロウレタン、ポリエステルおよびポリエステルウレタン、アルキド、ポリエーテルおよびポリエーテルウレタンなどの、顔料分散液と相溶性の他のフィルム形成ポリマーを添加することもできる。

【0037】顔料分散液を、プライマ、プライマサーフェーサー、モノコートであってよいトップコートまたはクリアコート/ベースコート仕上げのベースコートなどの様々な水系コーティングまたはペイント組成物に添加することができる。これらの組成物はヒドロキシ官能性アクリルおよびポリエステル樹脂などのフィルム形成ポリマーおよびブロックされたイソシアネート、アルキル化メラミン、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂などの架橋剤を含有してもよい。コーティング組成物のフィルム形成ポリマーが顔料分散液のポリマーと類似してい

12

* て、顔料分散液のポリマーを硬化させる際に、コーティングポリマーと共に硬化し、かつ架橋剤と反応することによりフィルムまたはコーティングの不変部分になるのが望ましい。

【0038】

【実施例】次の例で本発明を例示する。全ての部および百分率は特に記載のない限り重量基準である。標準としてポリスチレンを使用して、分子量をGPCによって決定する。

10 【0039】ポリマー分散剤1

ポリマー分散剤1は、本発明のグラフトコポリマーであり、主鎖中に重合されたアクリル酸モノマーを含有し、ならびに30%のアニオン安定アームが重合されたアクリル酸モノマーであり、および70%がBisomer S20Wの非イオンポリエーテルアームである。Bisomer S20Wは、ISCから購入されたメトキシポリ(エチレングリコール)モノメタクリレートのMw2000の非イオンマクロモノマーである。したがって、このポリマーは非イオンおよびアニオンアームのブレンドを有する。ポリマー分散剤1は次の組成を有した：

20 た：[70]NBA/AA/MA(45.5/9/45.5)／[30]BMA/MMA/HEMA/MAA(40/28/12/20)／Bisomer S20W(30/70)、および重量平均分子量17,000および数平均分子量6,830および多分散度2.5。

ポリマー分散剤1は3工程で製造した。第1の工程はアニオンマクロモノマーの形成である。第2の工程はアニオンマクロモノマーと非イオンマクロモノマーおよび他の成分とを反応させて、マクロ分枝鎖コポリマーを形成する。温度計、攪拌機、滴下漏斗、還流凝縮器および窒素ブランケットを備えた反応器に次の成分を充填することにより、アニオンマクロモノマーを製造する。第3の工程は脱イオン水での固体低減および中和である。

【0040】工程1

アニオンマクロモノマー BMA/MMA/HEMA/MAA(40/28/12/20)

次の成分を使用して、アニオンマクロモノマーを製造した。量は、重量部で示す。

重量部

部分1

| | |
|-------------------------|--------|
| メチルメタクリレート(「MMA」) | 64.69 |
| ブチルメタクリレート(「BMA」) | 92.41 |
| ヒドロキシエチルメタクリレート(「HEMA」) | 18.48 |
| メタクリル酸モノマー(「MAA」) | 30.80 |
| イソプロパノール | 229.80 |

部分2

| | |
|-------------------------------------|-------|
| ジアクアビス(ボロンジフルオロジフェニルグリオキシマト) | |
| コバルテート(II)、Co(DPG-BF ₂) | 0.01 |
| イソプロパノール | 18.76 |
| 2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) | |

40

30

(8)

| | |
|--|-----------|
| <u>13</u> | <u>14</u> |
| (Vazo (登録商標) 67, DuPont Co., Wilmington, DE) | |
| メチルエチルケトン | 0. 17 |
| 部分3 | 8. 04 |
| イソプロパノール | 15. 60 |
| 部分4 | |
| メチルエチルケトン | 24. 06 |
| イソプロパノール | 56. 14 |
| ジアクアビス (ボロンジフルオロジフェニルーグリオキシマト) | |
| コバルテート (II)、Co (DPG10-BF ₂) | 0. 03 |
| 2, 2-アソビス (2-メチルブチロニトリル) | |
| (Vazo (登録商標) 67, DuPont Co., Wilmington, DE) | 2. 20 |
| 部分5 | |
| メチルメタクリレート | 46. 20 |
| ブチルメタクリレート | 61. 61 |
| ヒドロキシエチルメタクリレート | 27. 72 |
| メタクリル酸 | 46. 20 |
| 全量 | 769. 87 |

【0041】部分1を2リットル容フラスコ(温度計、攪拌機、付加漏斗、加熱マントル、還流凝縮器および窒素ブランケットを装備)に充填し、そして窒素ブランケット下にその還流温度まで約20分加熱した。一回量として部分2を添加し、そして組成物を約5分間、その還流温度に保持した。部分3を部分2からの容器およびラインのすすぎとして使用した。部分4および5を同時に添加し、その間、反応を還流に保持した。部分4の添加には330分を要して完了し、そして部分5の添加には240分を要して完了した。部分4および部分5を添加した後に、反応を付加的に還流下に15分続け、次いで室温に冷却した。生じたマクロモノマー溶液はBMA40%、MMA28%、HEMA12%およびMAA20%の組成を有した。このマクロモノマーを次いで、下記のように使用してグラフトコポリマーを形成した。マクロモノマーは固形分43.2%を有し、数平均分子量 *

20 * (Mn) は1900 gm/モルであり、重量平均分子量 (Mw) は3300 gm/モルであり、および多分散度は1.74であった。マクロモノマーを2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (Angus Chemical からAMP-95として入手可能) で中和し、その後、グラフト生成反応を行った。

【0042】非イオンマクロモノマー、ポリ(エチレングリコール)モノメタクリレート

非イオンマクロモノマーは、ISCから購入されたMw 2000のメトキシポリ(エチレングリコール)モノメタクリレートマクロモノマーのBisomer S20Wである。

【0043】工程2 グラフトコポリマー

前述の装備を有する反応器に次の成分を充填することにより、グラフトコポリマーを形成した：

重量部

| | |
|----------------------------|---------|
| <u>部分1</u> | |
| n-ブチルアクリレート (「NBA」) | 19. 51 |
| アクリル酸 (「AA」) | 3. 86 |
| メチルアクリレート (「MA」) | 19. 51 |
| アニオンマクロモノマー (前述から) | 110. 99 |
| 非イオンマクロモノマー (Bisomer S20W) | 258. 96 |
| イソプロパノール | 7. 45 |
| <u>部分2</u> | |
| ブチルアセテート | 15. 34 |
| 過酸化ベンゾイル | 0. 37 |
| <u>部分3</u> | |
| イソプロパノール | 5. 845 |
| <u>部分4</u> | |
| n-ブチルアクリレート | 143. 06 |

(9)

| | |
|---|--------|
| <u>15</u> | |
| アクリル酸 | 28.30 |
| メチルアクリレート | 143.06 |
| <u>部分5</u> | |
| イソプロパノール | 10.50 |
| <u>部分6</u> | |
| 2, 2, アゾビスー (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (Vazo (登録商標) 52, DuPont Co., Wilmington, DE) | 2.86 |
| イソプロパノール | 41.29 |
| メチルエチルケトン | 10.65 |
| <u>部分7</u> | |
| イソプロパノール | 8.47 |
| 全量 | 830.00 |

【0044】反応器を窒素で不活性にした。部分1を還流温度に20分間にわたり加熱した。部分2は開始剤溶液であり、これを10分間の保持を伴う2回量で反応器に充填した。反応を10分間、還流で保持した。部分3は部分2のためのすすぎであった。部分4をモノマー供給タンクに充填し、15分間混合し、次いで180分間*

*にわたり反応器に供給した。部分5は部分4のためのすすぎであった。部分6は、開始剤供給タンクへの開始剤および溶剤の充填であり、その際、部分4と共に240分にわたる反応器への供給を伴う。部分7は部分6のためのすすぎである。

【0045】

工程3

20

固形分低減および中和

| | |
|--------------|--------|
| <u>部分1</u> | |
| 脱イオン水 | 45.19 |
| <u>部分2</u> | |
| アミノメチルプロパノール | 6.07 |
| <u>部分3</u> | |
| 脱イオン水 | 1.20 |
| <u>部分4</u> | |
| ポリマー分散剤1 | 47.54 |
| 全量 | 100.00 |

【0046】部分1を反応器に充填し、そして攪拌した。部分2を反応器に充填し、かつ15分間混合した。部分3は部分2のためのすすぎであった。部分4を反応器に90分間にわたり供給し、そして30分間混合し、次いで充填させた。生じた分枝鎖コポリマー溶液は固形分含有率62%を有し、かつポリマーは次の組成を有した：[70] NBA/AA/MA (45.5/09/45.5) // [30] {BMA/MMA/HEMA/MMA (40/28/12/20)} / Bisomer S20W (30/70) および重量平均分子量 (Mw) 17,000 および数平均分子量 (Mn) 6830 および多分散度 2.5。

【0047】比較ポリマー分散剤2

ポリマー分散剤2は、生じたグラフトコポリマー溶液がアニオンアーム100%を有したことを除いて、ポリマー分散剤1の製造で記載したのと同様のコバルト連鎖移動法を使用して製造されたグラフトコポリマー分散剤である。ポリマー溶液は固形物30%であり、かつ組成：

[69] BA/MA/AA (45.5/45.5/9) // [31] MMA/MAA (71.25/28.7

5) を有する。ポリマー分散剤2は対照分散樹脂であり、かつ現存技術の基点を表す。

【0048】顔料分散液およびペイント特性の評価

次の方法を使用して、顔料分散液の試料を製造した。Temple C. PattonによるPaint Flow and Pigment Dispersion (第439-441頁, Wiley Interscience Publication, 1979) に記載された標準的な実験室用01摩砕機を使用して、実験室粉砕を行った。各粉砕試料をR-706白色TiO₂配合物のための実験用分散液700gに負荷した。0.8~1.0mm高密度ジルコニア媒体850gを用いて粉砕を実施した。各摩砕機を1時間、500rpmスピンドル攪拌でR-706TiO₂白色顔料のために粉砕し、適切な粉砕の達成を確実にした。

【0049】ポリマー分散剤2を評価に含め、かつ対照の1つとして扱った。ポリマー分散剤2を用いて製造された分散液は、現況技術の基点となった。他を、分散液およびペイント特性に関してこの対照に対して比較した。

50

(10)

17

18

【0050】分散液配合物（実施例1および比較例2）* *は次の組成を有した：

| | 実施例1 | 比較例2 |
|---------------------------|----------|----------|
| 脱イオン水 | 18.65 | 16.40 |
| R-706、TiO ₂ 顔料 | 75.00 | 75.00 |
| ポリマー分散剤1 | 2.00 | 0.00 |
| | (固形分62%) | |
| ポリマー分散剤2 | 0.00 | 4.25 |
| | | (固形分30%) |
| 共溶剤 (PnP) | 4.00 | 4.00 |
| 脱泡剤 | 0.30 | 0.30 |
| アミノメチルプロパノール | 0.05 | 0.05 |
| 全量 | 100.00 | 100.00 |

分散液試験結果：

| | | |
|-----------------------|-------|--------|
| pH | 9.0 | 8.8 |
| ブルックフィールド粘度 (センチポアズ) | | |
| 5rpmで | 5,440 | 10,040 |
| 100rpmで | 1,080 | 1,600 |
| 引落光沢 (Drawdown Gloss) | | |
| 20度で | 93 | 17 |
| 60度で | 118 | 85 |
| 85度で | 103 | 67 |
| ペイント試験結果 | | |
| ベースコート/クリアコート | | |
| 降下光沢 (Letdown Gloss) | | |
| 20度で | 86 | 82 |
| 60度で | 92 | 88 |
| 85度で | 101 | 98 |

【0051】前述の実験結果は、R-706、TiO₂白色顔料濃度75.00%を使用し、これは試料間の適切なスクリーニングをもたらした。対照に対する実施例1の分析では、鍵となる特性は：分散液pH、粘度ならびに光沢およびペイント降下光沢を含んだ。望ましい特性は：1) 高い顔料負荷、2) 低い粘度および3) 分散液および第一にペイントの両方での高い光沢である。低いせん断、5rpmおよびより高い、100rpmでの※

※低いせん断で標準的なブルックフィールド粘度計を用いて、分散液粘度を測定した。標準的なBYKガードナー多角光沢計を使用して、20、60および85度で分散液引落の光沢を測定した。引落を、#30Wire Wound Rodを使用してマイラーフィルム上に調製した。

【0052】ペイント評価で使用したバランス型クリアBC-1は次の組成を有した：

重量%バランス型クリア、BC-1

| | |
|--|-------|
| アクリル酸ラテックス (アリルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸/ヒドロキシエチルアクリレート/ブチルアクリレートのポリマー、水性媒体中に固形分32.7%) | 58.40 |
| 水 | 15.90 |
| アミノメチルプロパノール | 0.32 |
| ポリエステル溶液 (ネオペンチルグリコール/トリメチルボルパン/1,6ヘキサンジオール/イソフタル酸/無水フタル酸/アジピン酸/1,12ドデカン二酸のポリエステル、ブトキシエタノール中に固形分89%) | 5.96 |
| 「Cymel」301 (Cytec Industriesからのメチル化メラミン架橋剤) | 6.05 |

(11)

| 19 | 20 |
|-----------------------------|---------|
| Agitan 281 (脱泡剤) | 1. 10 |
| ミネラルスピリット | 6. 60 |
| ブトキシエタノール | 1. 66 |
| ヘキソキシエタノール | 2. 94 |
| Nacure XP-221 (芳香族スルホン酸触媒) | 0. 12 |
| ASE-60 (アクリル酸エマルジョンポリマー増粘剤) | 0. 95 |
| 全量 | 100. 00 |

【0053】分散液14gをバランス型クリア、BC-1 20gに添加し、十分に混合し、そしてペイントを#20WWR (Wire Wound Rod) アプリケータを伴うマイラーフィルム上に引くことにより、ペイント評価を行った。フィルムの乾燥の後に、車両用クリアコートを#20WWRを用いてベースコートフィルム上に塗布した。試料を30分間かけて華氏250度(120℃)でオープン硬化させた。冷却の後に、20、60および85度での光沢を、慣用のBYKガードナー光沢計を使用して読み取った。分散液降下および品質判断のための方法はDupont Co. Wilmingon, DE、試験法TM-501Aに十分に記載されている。

【0054】前述の配合物(実施例および比較例)での分散剤量は、全ての配合物中で等しい量であるように溶液固形分をベースに調節した。

【0055】実施例1

対照の比較例2の結果に対して、ポリマー分散剤1の使用は優れた分散液特性をもたらした。新規の分散剤は、改善された顔料安定性を示す著しく低い粘度を有する。分散液光沢はより高く、これも改善された顔料安定性を示す。ペイント降下結果は、対照の比較例2に対してやや高い光沢を示した。

【0056】比較例2

ポリマー分散剤2の使用を対照の比較例2として選択した。この分散性ポリマーはTiO₂白色顔料の安定化に非常に有効であり、かつ現存する市販の技術の基点を示している。分散性ポリマーでのアニオンおよび非イオン安定性アームの組合せを使用すると、100%アニオンアームに比べて好ましく改善された分散液およびペイント特性が示された。

【0057】ポリマー分散剤3

ポリマー分散剤3は、ポリマー分散剤1と同様の方法で製造されたグラフトコポリマーである。生じるポリマーはアニオンおよび非イオンアームの50/50ブレンドである。アニオンマクロモノマーはBMA/MMA/HEMA/MAA(40/28/12/20)である。非

イオンマクロモノマーは、重量平均分子量2000のメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートであるBisomer S20Wである。このポリマーは吸着部分である主鎖組成物においてポリマー分散剤1とは異なる。ポリマー分散剤2は、酸性表面を有する顔料との選択的相互作用および芳香族官能基との親和性のための芳香族およびアミノ官能性ポリマーを含む。このポリマーは次の組成を有する:[60]BA/BZMA/DMAEMA/(50/30/20)//[40]BMA/MMA/HEMA/MAA(40/28/12/20)/Bisomer S20W(50/50)。生じる分枝鎖コポリマーは水、メチルエチルケトンおよびイソプロパノールの溶液中42%の固形分を有する。モノマー「BZMA」はベンジルメタクリレートであり、かつ「DMAEMA」はジメチルアミノエチルメタクリレートである。

【0058】実施例3

粗製N-N-ジメチルペリレンジイミド顔料(C. I. Pigment Red179)をポリマー分散剤3の中和された水性溶液と共に粉碎して、水性顔料分散液を生じさせた。ポリマー分散剤3の使用は良好な分散液特性と共に良好なペイント特性を示した。ポリマー分散剤3は主鎖中に芳香族およびアミノ官能基を有し、これらは、酸性であるか、またはその結晶構造中に芳香族官能基を有する有機perleyne顔料のような顔料表面で使用するために適切である。

【0059】本発明の精神および範囲から逸脱することなく、本発明の組成物の成分を様々に修正、変更、添加または置換できることが当業者には明白であろう。本発明は本明細書で例示した実施形態に制限されず、冒頭の特許請求範囲によって規定される。

【0060】

【発明の効果】本発明のグラフトコポリマーを含有する組成物を用いた顔料分散液は、凝集せず、最適な分散性および感水性をもたらす。また、本発明のグラフトコポリマーは、フィルムの硬化反応に加わり、仕上げに劣化させるような不所望な成分となることもない。

(12)

フロントページの続き

(72) 発明者 パトリック エフ. マッキンタイア
アメリカ合衆国 19382 ペンシルバニア
州 ウェスト チェスター ラドリー ド
ライブ 1019

Fターム(参考) 4J027 AA02 AC02 AC06 BA07 CB04
CD08
4J037 AA02 AA04 AA17 AA27 AA30
CC18 EE28 EE43 FF15 FF23
4J038 CG141 DA161 DB001 DD001
DG261 DG301 GA03 MA08
MA10 PB05 PB07